

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017507

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-399286
Filing date: 28 November 2003 (28.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月28日
Date of Application:

出願番号 特願2003-399286
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-399286]

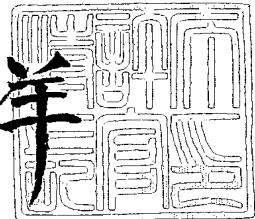
出願人 出光興産株式会社
Applicant(s): 倉本 憲幸

2005年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



出証番号 出証特2004-3122136

【書類名】 特許願
【整理番号】 IDK1548A
【提出日】 平成15年11月28日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08G 73/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 武内 瑞智
【発明者】
 【住所又は居所】 山形県米沢市林泉寺2丁目7-1
 【氏名】 倉本 憲幸
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 592046507
 【氏名又は名称】 倉本 憲幸
【代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200131

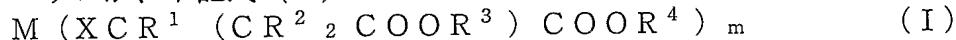
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、(a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体、及び
(b) フェノール性水酸基を有する化合物
を含む導電性ポリアニリン組成物。

【請求項 2】

(a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体は、置換又は未置換ポリアニリンが、下記式 (I)



{式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

Xは、酸性基であり、

R¹ 及び R² は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又は R⁵ 3 Si 一基 (ここで R⁵ は、炭化水素基であり、3つの R⁵ は同一又は異なっていてもよい) であり、

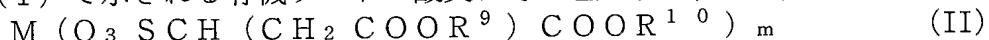
R³ 及び R⁴ は、それぞれ独立して炭化水素基又は - (R⁶ O)_n - R⁷ 基 [ここで、 R⁶ は炭化水素基又はシリレン基であり、 R⁷ は水素原子、炭化水素基又は R⁸ 3 Si 一 (R⁸ は、炭化水素基であり、3つの R⁸ は同一又は異なっていてもよい) であり、 n は 1 以上の整数である] であり、

mは、Mの価数である}

で示される有機プロトン酸又はその塩によってプロトネーションされてなることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ポリアニリン組成物。

【請求項 3】

式 (I) で示される有機プロトン酸又はその塩が、下記式 (II)



{式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

R⁹ 及び R¹⁰ は、それぞれ独立して炭化水素基又は - (R¹¹ O)_q - R¹² 基 [ここで、 R¹¹ は炭化水素基又はシリレン基であり、 R¹² は水素原子、炭化水素基又は R¹³ 3 Si 一基 (ここで、 R¹³ は炭化水素基であり、3つの R¹³ は同一又は異なっていてもよい) であり、 q は 1 以上の整数である] であり、

mは、Mの価数である}

で示されるスルホコハク酸誘導体であることを特徴とする請求項 2 に記載の導電性ポリアニリン組成物。

【請求項 4】

(a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体が、式 (I) で示されるプロトン酸又はその塩を含む、置換又は未置換アニリン含有溶液を化学酸化重合することにより製造されたものであることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の導電性ポリアニリン組成物。

【請求項 5】

置換又は未置換アニリン含有溶液の化学酸化重合が、実質的に水と混和しない有機溶剤と水との混合溶媒中で行われることを特徴とする請求項 4 に記載の導電性ポリアニリン組成物。

【請求項 6】

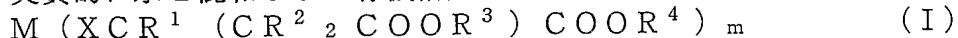
(b) フェノール性水酸基を有する化合物が、フェノール、o-，m-若しくはp-クレゾール、カテコール、レゾルシノール、クロロフェノール、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフタレン、フェノール樹脂、ポリフェノール及びポリ(ヒドロキシスチレン) からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の導電性ポリアニリン組成物。

【請求項 7】

実質的に水と混和しない有機溶剤が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素系溶剤；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の含ハロゲン系溶剤；及び酢酸エチル等のエステル系溶剤からなる群から選択されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の導電性ポリアニリン組成物。

【請求項8】

(i) 実質的に水と混和しない有機溶剤中、下記式(I)



式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

Xは、酸性基であり、

R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又はR⁵3Si—基（ここでR⁵は、炭化水素基であり、3つのR⁵は同一又は異なっていてもよい）であり、

R³及びR⁴は、それぞれ独立して炭化水素基又は—(R⁶O)_n—R⁷基[ここで、R⁶は炭化水素基又はシリレン基であり、R⁷は水素原子、炭化水素基又はR⁸3Si—(R⁸は、炭化水素基であり、3つのR⁸は同一又は異なっていてもよい)であり、nは1以上の整数である]であり、

mは、Mの値数である]

で示される有機プロトン酸又はその塩の存在下で、置換又は未置換アニリンを化学酸化重合させて、有機溶剤に可溶の(a)プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体を得る工程、及び

(ii) 実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、該(a)プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体に、(b)フェノール性水酸基を有する化合物を添加する工程

を含むことを特徴とする導電性ポリアニリン組成物の製造方法。

【請求項9】

請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性ポリアニリン組成物を成形してなる導電性成形体。

【請求項10】

請求項1～7のいずれか1項に記載の導電性ポリアニリン組成物を、基材に塗布して成形することを特徴とする導電性成形体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】導電性ポリアニリン組成物、その製造方法及びそれからなる成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、製造及び取り扱いが容易で、且つ極めて優れた電気的特性を有する成形体を与えることができる導電性重合体組成物、特に、導電性の高いプロトネーションされたポリアニリンベースの組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアニリンは、導電性高分子の1つとして周知の材料である。ポリアニリンは、その電気的な特性に加え、安価なアニリンから比較的簡便に合成でき、且つ導電性を示す状態で、空気などに対して優れた安定性を示すという利点及び特性を有する。

【0003】

ポリアニリンの製造方法としては、アニリン又はアニリン誘導体を電解酸化重合する方法又は化学酸化重合する方法が知られている。

【0004】

電解酸化重合については、電極上にポリアニリン重合体を得る方法が、特許文献1や特許文献2に記載されている。電解酸化重合では、電気的特性等に優れたフィルムが得られるが、一般に、化学酸化重合に比べて製造コストが高く、大量生産には適しておらず、複雑な形状の成形体を得ることも困難である。

【0005】

一方、化学酸化重合によって導電性のアニリン又はアニリン誘導体の重合体を得るためには、一般に、非導電性塩基状態（いわゆるエメラルディン塩基状態）で得られるポリアニリンにドーパント（ドーピング剤）を加えてプロトネーションする工程を必要とする。しかしながら、非導電性塩基状態のポリアニリンは大部分の有機溶剤に殆ど溶解しないため、工業的な製造に適するものではない。さらに、プロトネーション後に生成する導電性のポリアニリンは、実質的に不溶不融であり、導電性の複合材料及びその成形体を簡便に製造することは難しい。

【0006】

非導電性塩基状態のポリアニリンのドーピング、及びドーピング後の導電性ポリアニリンの有機溶剤に対する親和性を改善する方法として幾つかの提案がなされている。

【0007】

非特許文献1では、例えば、ドデシルベンゼンスルфон酸や、ショウノウスルфон酸（CSA）等の有機溶剤に親和性のあるプロトン酸がドーパントとして使用されており、優れた電気的特性を示すことが記載されている。

【0008】

特許文献3には、非導電性塩基状態のポリアニリンを、例えば、アダマンタンスルfonyl酸をドーパントとし、これをm-クレゾールに溶解してドーピングする方法が記載されている。

【0009】

非特許文献2には、例えば、2,2-ジクロロ酢酸のような特殊な溶媒（ハロゲン系の強酸）中で、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルfonyl酸をドーパントとして、非導電性塩基状態のポリアニリンをドーピングする方法が記載されている。

【0010】

特許文献4には、例えば、特許文献2と同様に、溶媒として2,2-ジクロロ酢酸を用い、スルホコハク酸のジ（2-エチルヘキシル）エステルをドーパントとして、非導電性塩基状態のポリアニリンをドーピングする方法が記載されている。

【0011】

上記の特許文献及び非特許文献に記載の方法は、いずれも非導電性塩基状態のポリアニリンをドーピングする工程を含むことから、導電性ポリアニリンの簡便な製造方法とは言

えない。また、これらの方法で得られた導電性ポリアニリンからなる成形体は、電気伝導率などの電気的特性が必ずしも優れているとは言えない。

【0012】

【特許文献1】特開昭62-230825号公報

【特許文献2】特開昭62-149724号公報

【特許文献3】特開平7-70312号公報

【特許文献4】特開2003-183389号公報

【非特許文献1】Synthetic metals, 48, 1992, 91-97頁

【非特許文献2】J. Phys.: Condens. Matter, 10, 1998, 8293-8303頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記現状に鑑み、高い電気伝導率を有する導電性ポリアニリン成形体を与える導電性ポリアニリン組成物及びポリアニリンの非導電性塩基状態を経ずに導電性ポリアニリン組成物を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ね、トルエン等の有機溶剤と水との二層系で、特定構造を有するプロトン酸の存在下でアニリンの重合を行うことにより、ポリアニリンと上記プロトン酸との複合体（いわゆるエメラルディン塩）が形成されることを見出した。この複合体は、上記有機溶剤に可溶であり、上記有機溶剤相をガラス等の基材に均一に塗布することが可能であることを見出した。

【0015】

さらに、本発明者らは、上記有機溶剤に溶解しているポリアニリンとプロトン酸との複合体に、少量のフェノール性水酸基を有する化合物を添加した組成物を、ガラス等の基材に塗布して得られる導電性ポリアニリン組成物の成形体は、電気伝導率等の電気的特性が飛躍的に向上していることを見出し、本発明を完成させた。

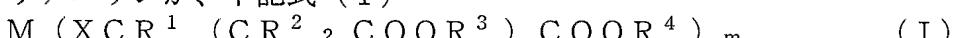
【0016】

すなわち、本発明は、

(1) 実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、(a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体、及び(b) フェノール性水酸基を有する化合物を含む導電性ポリアニリン組成物；

【0017】

(2) (a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体は、置換又は未置換ポリアニリンが、下記式(I)



式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

Xは、酸性基であり、

R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又はR⁵3Si—基（ここでR⁵は、炭化水素基であり、3つのR⁵は同一又は異なっていてもよい）であり、

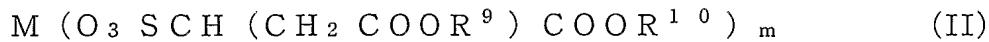
R³及びR⁴は、それぞれ独立して炭化水素基又は—(R⁶O)_n—R⁷基[ここで、R⁶は炭化水素基又はシリレン基であり、R⁷は水素原子、炭化水素基又はR⁸3Si—(R⁸は、炭化水素基であり、3つのR⁸は同一又は異なっていてもよい)であり、nは1以上の整数である]であり、

mは、Mの価数である।

で示される有機プロトン酸又はその塩によってプロトネーションされてなることを特徴とする上記(1)に記載の導電性ポリアニリン組成物；

【0018】

(3) 式(I)で示される有機プロトン酸又はその塩が、下記式(II)



{式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して炭化水素基又は-(R¹¹O)_q-R¹²基[ここで、R¹¹は炭化水素基又はシリレン基であり、R¹²は水素原子、炭化水素基又はR¹³Si-基(ここで、R¹³は炭化水素基であり、3つのR¹³は同一又は異なっていてもよい)であり、qは1以上の整数である]であり、

mは、Mの価数である|

で示されるスルホコハク酸誘導体であることを特徴とする上記(2)に記載の導電性ポリアニリン組成物；

【0019】

(4) (a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体が、式(I)で示されるプロトン酸又はその塩を含む、置換又は未置換アニリン含有溶液を化学酸化重合することにより製造されたものであることを特徴とする上記(2)又は(3)に記載の導電性ポリアニリン組成物；

【0020】

(5) 置換又は未置換アニリン含有溶液の化学酸化重合が、実質的に水と混和しない有機溶剤と水との混合溶媒中で行われることを特徴とする上記(4)に記載の導電性ポリアニリン組成物；

【0021】

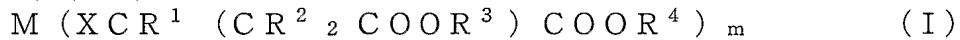
(6) (b) フェノール性水酸基を有する化合物が、フェノール、o-, m-若しくはp-クレゾール、カテコール、レゾルシノール、クロロフェノール、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフタレン、フェノール樹脂、ポリフェノール及びポリ(ヒドロキシスチレン)からなる群から選択されることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の導電性ポリアニリン組成物；

【0022】

(7) 実質的に水と混和しない有機溶剤が、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素系溶剤；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の含ハロゲン系溶剤；及び酢酸エチル等のエステル系溶剤からなる群から選択されることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の導電性ポリアニリン組成物；

【0023】

(8) (i) 実質的に水と混和しない有機溶剤中、下記式(I)



{式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

Xは、酸性基であり、

R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又はR⁵Si-基(ここで、R⁵は、炭化水素基であり、3つのR⁵は同一又は異なっていてもよい)であり、

R³及びR⁴は、それぞれ独立して炭化水素基又は-(R⁶O)_n-R⁷基[ここで、R⁶は炭化水素基又はシリレン基であり、R⁷は水素原子、炭化水素基又はR⁸Si- (R⁸は、炭化水素基であり、3つのR⁸は同一又は異なっていてもよい)であり、nは1以上の整数である]であり、

mは、Mの価数である|

で示される有機プロトン酸又はその塩の存在下で、置換又は未置換アニリンを化学酸化重合させて、有機溶剤に可溶の(a)プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体を得る工程、及び

(ii) 実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、該(a)プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体に、(b)フェノール性水酸基を有する化合物を添加する工程

を含むことを特徴とする導電性ポリアニリン組成物の製造方法；

【0024】

(9) 上記(1)～(7)のいずれかに記載の導電性ポリアニリン組成物を成形してなる導電性成形体；及び

【0025】

(10) 上記(1)～(7)のいずれかに記載の導電性ポリアニリン組成物を、基材に塗布して成形することを特徴とする導電性成形体の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0026】

本発明によって、電気的特性に優れ、且つ均質性、透明性に優れた導電性ポリアニリン成形体を提供することが可能となった。

【0027】

本発明の導電性ポリアニリン組成物は、アニリン重合後から有機溶剤に溶解した状態で得られ、非導電性塩基状態（いわゆる、エメラルディン塩基状態）を経ずに製造できるため、重合後の後処理が簡略化でき、長時間をするドーピング等の煩雑な工程が不要となり、工業的に極めて有利に導電性ポリアニリン組成物を製造する方法が提供された。

【0028】

本発明によれば、フェノール性水酸基を有する化合物を第2のドーパントとして添加することにより、電気伝導率を飛躍的に向上させることができる。

【0029】

本発明の導電性ポリアニリン組成物は、導電性状態で（プロトネーションされた状態で）有機溶剤に溶解しているため、容易に膜やフィルムに成形することができる。そして、得られた成形体の膜やフィルムは、均質性、透明性に優れ、延伸等を施さない状態においても極めて高い電気伝導率を示す。

【0030】

本発明の導電性ポリアニリン組成物は、安価な原料と通常の設備を用いて容易、且つ経済的に製造することができ、工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

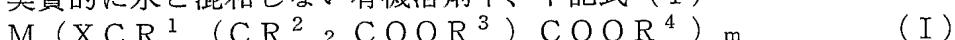
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の導電性ポリアニリン組成物（以下、本発明の組成物という）は、実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、(a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体、及び(b) フェノール性水酸基を有する化合物を含むことを特徴とする。

【0032】

本発明の導電性ポリアニリン組成物は、

(i) 実質的に水と混和しない有機溶剤中、下記式(I)



式中、

Mは、水素原子又は有機若しくは無機遊離基であり、

Xは、酸性基であり、

R¹及びR²は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又はR⁵Si基（ここでR⁵は、炭化水素基であり、3つのR⁵は同一又は異なっていてもよい）であり、

R³及びR⁴は、それぞれ独立して炭化水素基又は-(R⁶O)_n-R⁷基[ここでR⁶は炭化水素基又はシリレン基であり、R⁷は水素原子、炭化水素基又はR⁸Si基（R⁸は、炭化水素基であり、3つのR⁸は同一又は異なっていてもよい）であり、nは1以上の整数である]であり、

mは、Mの値数である。

で示される有機プロトン酸又はその塩の存在下で、置換又は未置換アニリンを化学酸化重合させて、有機溶剤に可溶の(a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン

複合体を得る工程、及び

(ii) 実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、該 (a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体に、(b) フェノール性水酸基を有する化合物を添加する工程

を含むことを特徴とする導電性ポリアニリン組成物の製造方法で製造することが好ましい。

【0033】

本発明の組成物で用いる上記 (b) フェノール性水酸基を有する化合物（以下、(b) フェノール類化合物という）は、特に限定されず、一般式 A_rOH （ここで、 A_r はアリール基又は置換アリール基である）で示される化合物である。具体的には、フェノール、 o -、 m -若しくは p -クレゾール、クロロフェノール、サリチル酸、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシナフタレン等の置換フェノール類；カテコール、レゾルシノール等の多価フェノール化合物；及びフェノール樹脂、ポリフェノール、ポリ（ヒドロキシスチレン）等の高分子化合物等を例示することができる。

【0034】

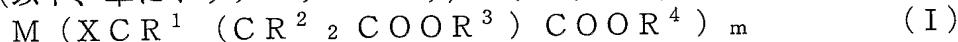
本発明の組成物において、(b) フェノール類化合物は、溶媒ではなく、ドーパントとして存在している。(b) フェノール類化合物がドーパントであることは、(1) (b) フェノール類化合物を添加した本発明の組成物から製造した成形体は、これを添加しない成形体に比べて電気伝導率が非常に高いこと（実施例及び比較例参照）、及び(2) 図1及び2に示すように、有機溶剤を除去した後の、(b) フェノール類化合物を含む本発明の導電性ポリアニリン組成物から得られる成形体（実施例7）と (b) フェノール類化合物を含まないポリアニリン組成物から得られる成形体（比較例3）とが、異なるUV-vis（紫外可視）スペクトルを示すことによって裏付けられ、有機溶剤を除去した後の成形体中に (b) フェノール類化合物が残存していることは明らかである。すなわち、(b) フェノール類化合物が単なる溶剤であれば、成形体を形成するときに、熱を加えることによって容易に揮発して除去される。しかしながら、ドーパントとして存在しているときには帶電しており、そのためポリアニリンから除去するには、大きなエネルギーを必要とし、揮発させる程度の加熱では除去されないのである。

【0035】

本発明の組成物における (b) フェノール類化合物の添加量は、上記 (a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体に対して、通常 0.01~1000 質量%、好ましくは 0.5~500 質量% の範囲である。(b) フェノール類化合物の添加量が少なすぎると、電気伝導率の改善効果が得られない。また、多すぎる場合にも、成形体の電気特性を支配するポリアニリンの含有量が少なくなりすぎ、電気伝導率は低下してしまう。

【0036】

本発明の組成物で用いる上記 (a) プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体（以下、(a) ポリアニリン複合体という）としては、置換又は未置換ポリアニリン（以下、単にポリアニリンという）が、下記式 (I)



で示される有機プロトン酸又はその塩（以下、有機プロトン酸 (I) 又はその塩という）によってプロトネーションされてなるものが好ましい。

【0037】

置換ポリアニリンの置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、ヘキシル基、オクチル基等の直鎖又は分岐の炭化水素基、メトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシル基、アリロキシ基、 CF_3 基等の含ハロゲン炭化水素基等が挙げられる。

【0038】

上記式 (I) において、M は、水素原子又は有機若しくは無機遊離基である。有機遊離基としては、例えば、ピリジニウム基、イミダゾリウム基、アニリニウム基等が挙げられ、無機遊離基としては、例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、セリウム、アンモニ

ウム等が挙げられる。

【0039】

Xは、酸性基であり、例えば、 $-SO_3^-$ 基、 $-PO_3^{2-}$ 基、 $-PO_4(OH)^-$ 基、 $-OPO_3^{2-}$ 基、 $-OPO_2(OH)^-$ 基、 $-COO^-$ 基等が挙げられ、 $-SO_3^-$ 基が好ましい。

【0040】

R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基又は R^5_3Si 基（ここで R^5 は、炭化水素基であり、3つの R^5 は同一又は異なっていてもよい）である。 R^1 及び R^2 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基、アルキルアリール基等が挙げられる。 R^5 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^1 及び R^2 の場合と同様である。

【0041】

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して炭化水素基又は $-(R^6O)_n-R^7$ 基[ここで、 R^6 は炭化水素基又はシリレン基であり、 R^7 は水素原子、炭化水素基又は R^8_3Si 基（ R^8 は、炭化水素基であり、3つの R^8 は同一又は異なっていてもよい）であり、nは1以上の整数である]である。 R^3 及び R^4 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1～24、好ましくは炭素数4以上の直鎖若しくは分岐状のアルキル基、芳香環を含むアリール基、アルキルアリール基等が挙げられ、 R^3 及び R^4 が炭化水素基である場合の炭化水素基の具体例としては、例えば、直鎖又は分岐状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。

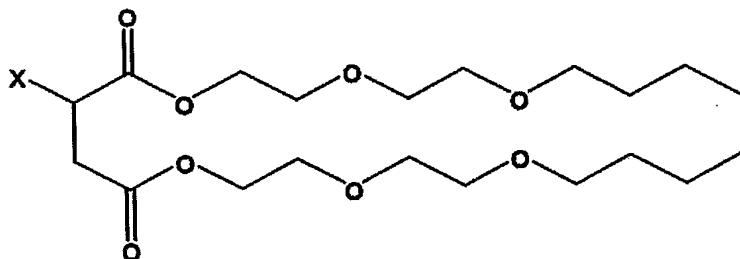
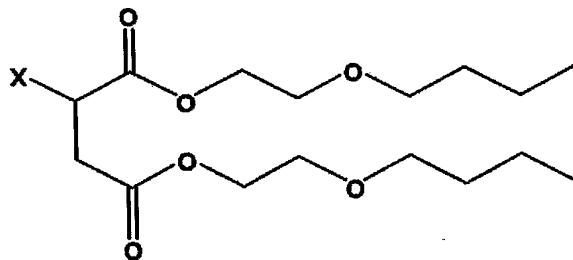
【0042】

R^3 及び R^4 における、 R^6 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐状のアルキレン基、芳香環を含むアリーレン基、アルキルアリーレン基、アリールアルキレン基等である。また、 R^3 及び R^4 における、 R^7 及び R^8 が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^1 及び R^2 の場合と同様であり、nは1～10であることが好ましい。

【0043】

R^3 及び R^4 が $-(R^6O)_n-R^7$ 基である場合の具体例としては、例えば、

【化1】



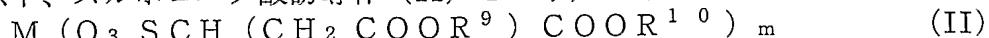
(式中、Xは $-SO_3H$ 基、 $-SO_3Na$ 基等である)で示される基が挙げられる。

【0044】

mは、上記Mの値数である。

【0045】

上記有機プロトン酸（I）又はその塩は、下記式（II）で示されるスルホコハク酸誘導体（以下、スルホコハク酸誘導体（II）という）であることが好ましい。



上記式（II）において、M及びmは、上記式（I）と同様である。

【0046】

R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して炭化水素基又は $-(R^{11}O)_q-R^{12}$ 基【ここで、 R^{11} は炭化水素基又はシリレン基であり、 R^{12} は水素原子、炭化水素基又は R^{13} $Si-$ 基（ここで、 R^{13} は炭化水素基であり、3つの R^{13} は同一又は異なっていてもよい）であり、qは1以上の整数である】である。

【0047】

R^9 及び R^{10} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^3 及び R^4 と同様である。

【0048】

R^9 及び R^{10} において、 R^{11} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記 R^6 と同様である。また、 R^9 及び R^{10} において、 R^{12} 及び R^{13} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、上記 R^1 及び R^2 と同様である。

【0049】

qは、1～10であることが好ましい。

【0050】

R^9 及び R^{10} が $-(R^{11}O)_q-R^{12}$ 基である場合の具体例としては、 R^3 及び R^4 における $-(R^6O)_n-R^7$ と同様である。

【0051】

R^9 及び R^{10} が炭化水素基である場合の炭化水素基としては、 R^3 及び R^4 と同様であり、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等が好ましい。

【0052】

上記有機プロトン酸（I）又はその塩は、ポリアニリンをプロトネーションする機能を有し、（a）ポリアニリン複合体中においては、ドーパント（カウンターアニオン）として存在している。すなわち、本発明の組成物においては、上記有機プロトン酸（I）又はその塩、及び上記（b）フェノール類化合物の2種類の化合物がドーパントとして機能する。上記有機プロトン酸（I）又はその塩は、本発明の組成物中では、陽イオンとして存在していると考えられる。

【0053】

（a）ポリアニリン複合体において、ポリアニリンと有機プロトン酸（I）又はその塩との組成比については特に限定されないが、ポリアニリンのモノマーユニット／有機プロトン酸（I）又はその塩のモル比は、通常0.1～2、好ましくは0.1～0.5である。有機プロトン酸（I）又はその塩の割合が少なすぎると、電気伝導率が高くならない。また、多すぎる場合にも、成形品の電気特性を支配するポリアニリンの割合が少なくなり電気伝導率は低下する。

【0054】

本発明で用いる有機プロトン酸（I）又はその塩は、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、コハク酸誘導体と、所望のアルコールとの反応により、対応するコハク酸エステル誘導体を得ることができる。

【0055】

有機プロトン酸（I）又はその塩は、市販のものを用いることもできる。市販品の例としては、例えば、エーロゾルOT（ジイソオクチルスルホコハク酸ナトリウム（Diisooctyl Sodium Sulfosuccinate）；和光純薬工業社製）、リバール87OP（ライオン株式会社製）等が挙げられる。市販品では、純度の異なるものがあるが、必要に応じて選択して利用することができる。

【0056】

本発明の組成物で用いる実質的に水と混和しない有機溶剤（以下、水不混和性有機溶剤

という) としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の炭化水素系溶剤；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の含ハロゲン系溶剤；酢酸エチル等のエステル系溶剤等が挙げられ、トルエン、キシレン、クロロホルム、トリクロロエタン、酢酸エチル等が好ましい。

【0057】

本発明で用いる (a) ポリアニリン複合体の製造は、化学酸化重合法を用いて行うことが好ましい。

【0058】

化学酸化重合に用いる溶媒としては、一般に、酸性水溶液や、親水性有機溶剤と酸性水溶液の混合溶媒が用いられる。(a) ポリアニリン複合体の製造においては、水不混和性有機溶剤と酸性水溶液との混合溶媒系を利用することができ、このような混合溶媒系を用いることが好ましい。

【0059】

水不混和性有機溶剤と水との混合溶媒を使用する場合、アニリンを重合させる際に、上記混合溶媒中に上記有機プロトン酸 (I) 又はその塩を存在させておけば、重合反応によって生成した (a) ポリアニリン複合体は、水不混和性有機溶剤相に溶解した状態で得られる。水相を分離することで、速やかに水不混和性有機溶剤に溶解している (a) ポリアニリン複合体を得ることができる。

【0060】

なお、水不混和性有機溶剤と水との混合溶媒を使用し、有機プロトン酸 (I) 又はその塩の存在下に (a) ポリアニリン複合体を製造する場合、有機プロトン酸 (I) 又はその塩は界面活性剤としても機能する。

【0061】

有機プロトン酸 (I) 又はその塩／重合されるアニリン又は置換アニリンの仕込みモル比率は、通常 0.05～1、好ましくは 0.1～0.5 の範囲である。有機プロトン酸 (I) 又はその塩のモル比率が 0.05 より小さい場合は、重合の進行が遅くなり、結果的に電気伝導率の高い成形体が得られない。また、このモル比率が 1 より大きい場合は、重合後に水相との分離が困難になり、結果的に電気伝導率の高い成形体が得られない。

【0062】

化学酸化重合の開始剤としては、特に制限はないが、過硫酸アンモニウム等の過酸化物塩；ニクロム酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム、硫酸カリウム鉄 (III)、三塩化鉄 (III)、二酸化マンガン、ヨウ素酸、過マンガン酸カリウム等の無機化合物が利用でき、室温以下の温度で酸化能を有する化合物が好ましい。また、水不混和性有機溶剤と水との混合溶媒を使用した場合には、未反応の開始剤が有機相に混入するのを防止するため、水溶性の開始剤を使用することが好ましい。好ましい開始剤の具体例としては、例えば、過硫酸アンモニウム、過塩素酸アンモニウム等が挙げられ、過硫酸アンモニウムが特に好ましい。

【0063】

重合条件については特に制限はないが、重合する際の温度は、-20～30℃の範囲、好ましくは 5℃ 以下である。

【0064】

なお、(a) ポリアニリン複合体を、水不混和性有機溶剤中での化学酸化重合によって製造した場合、得られた (a) ポリアニリン複合体は、重合に用いた有機溶剤に溶解した状態のまま、(b) フェノール類化合物を添加してもよいし、有機溶剤に溶解している (a) ポリアニリン複合体から有機溶剤を除去して、固体状の (a) ポリアニリン複合体とした後、再度、水不混和性有機溶剤に溶解した後、(b) フェノール類化合物を添加してもよい。この場合、重合に用いる水不混和性有機溶剤と、再度溶解するために用いる水不混和性有機溶剤は同一であってもよいし、異なっていてもよい。

【0065】

水不混和性有機溶剤と水との混合溶媒を使用せずに、酸性水溶液中での化学酸化重合によって、本発明で用いる (a) ポリアニリン複合体を製造することもできる。このような方法は一般に広く知られているが、この場合、ポリアニリン又はポリアニリン複合体は水溶液から析出した状態で得られ、未反応のアニリンモノマーやオリゴマー、その他重合開始剤等の不純物を多く含むことになる。このため、析出したポリアニリン又はポリアニリン複合体を、アンモニアやヒドラジン等の塩基で還元し、エメラルдин塩基状態として精製する必要がある。

【0066】

また、化学酸化重合以外の方法で (a) ポリアニリン複合体を製造するには、一般的な電解重合法が利用できる。

【0067】

本発明の組成物において、水不混和性有機溶剤中の (a) ポリアニリン複合体の割合は、水不混和性有機溶剤の種類によるが、通常、90質量%以下であり、好ましくは0.01～30質量%以下の範囲である。(a) ポリアニリン複合体の含有量が多すぎると、溶液状態が保持できなくなり、成形体を成形する際の取り扱いが困難になり、成形体の均一性が損なわれ、ひいては成形体の電気特性や機械的強度、透明性の低下を生じる。

【0068】

水不混和性有機溶剤に溶解している (a) ポリアニリン複合体、及び (b) フェノール類化合物を含む本発明の組成物（導電性ポリアニリン組成物）を得るには、上記のようにして得られた水不混和性有機溶剤に溶解した状態で得られる (a) ポリアニリン複合体に、(b) フェノール類化合物を添加する。具体的には、(b) フェノール類化合物を、固体状態又は液状で加えても、水不混和性溶剤中に溶解又は懸濁した状態で添加してもよい。好ましくは、添加後も溶解した状態になるように適切な溶剤添加法を選択する。

【0069】

次に、本発明の導電性成形体（以下、本発明の成形体という）は、上記本発明の組成物（導電性ポリアニリン組成物）を成形してなることを特徴とする。

【0070】

本発明の組成物には、目的に応じて他の樹脂材料；無機材料、硬化剤、可塑剤等のその他の配合剤を添加してもよい。

【0071】

他の樹脂材料は、例えば、バインダー基材や可塑剤、マトリックス基材等の目的で添加され、その具体例としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアルコール等が挙げられる。本発明の組成物は、他の樹脂材料を含む場合には、本発明の組成物は導電性複合材料となる。

【0072】

無機材料は、例えば、強度、表面硬度、寸法安定性その他の機械的物性の向上等の目的で添加され、その具体例としては、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、チタニア（酸化チタン）、アルミナ（酸化アルミニウム）等が挙げられる。

【0073】

硬化剤は、例えば、強度、表面硬度、寸法安定性その他の機械的物性の向上等の目的で添加され、その具体例としては、例えば、フェノール樹脂等の熱硬化剤、アクリレート系モノマーと光重合性開始剤による光硬化剤等が挙げられる。

【0074】

可塑剤は、例えば、引張強度や曲げ強度等の機械的特性の向上等の目的で添加され、その具体例としては、例えば、フタル酸エステル類やリン酸エステル類等が挙げられる。

【0075】

本発明の成形体は、上記のようにして得られた、水不混和性有機溶剤に溶解している、(a) ポリアニリン複合体、及び (b) フェノール類化合物を含む本発明の組成物を、所

望の形状を有する、ガラスや樹脂フィルム、シート等の基材に塗布し、水不混和性有機溶剤を除去することによって製造できる。

【0076】

本発明の組成物を基材に塗布する方法としては、キャスト法、スプレー法、ディップコート法、ドクターブレード法、バーコード法、スピンドル法等、公知の一般的な方法を用いることができる。

【0077】

水不混和性有機溶剤を除去するには、加熱して有機溶剤を揮発させればよい。水不混和性有機溶剤を揮発させる方法としては、例えば、空気気流下250℃以下、好ましくは50～200℃の温度で加熱し、さらに、必要に応じて、減圧下に加熱する。なお、加熱温度及び加熱時間は、特に制限されず、用いる材料に応じて適宜選択すればよい。

【0078】

本発明の成形体は、本発明の組成物を基材に塗布し、水不混和性有機溶剤を除去してなる薄膜であるが、この薄膜は、基材を有しない自己支持型成形体とすることもできる。自己支持型成形体とする場合には、本発明の組成物に、ポリアニリン以外の上記他の樹脂材料を添加することにより、所望の機械的強度を有する成形体を得ることができる。

【0079】

本発明の成形体が膜又はフィルムである場合、これらの厚さは、通常1mm以下、好ましくは10nm～50μmの範囲である。

【0080】

本発明の成形体の固有伝導率は、10～500S/cm、好ましくは50～350S/cmと極めて高い値を示す。

【0081】

ここで、固有伝導率は、ガラス基板上に本発明の組成物を展開し、二端子法、四端子法、四探針法、ファンデル・ポー法等の方法で測定することができ、市販の抵抗率計を用いてもよい。市販の抵抗率計としては、例えば、ロレスターGP（三菱化学社製；四探針法による）等が挙げられる。

【実施例】

【0082】

以下、実施例、比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

【0083】

実施例1：導電性ポリアニリン組成物の製造

(1)プロトネーションされたポリアニリン複合体の製造

機械式攪拌機、滴下ロートを備える1Lのガラスフラスコに、トルエン100mLを入れ、エーロゾルOT（ジイソオクチルスルホコハク酸ナトリウム；和光純薬工業社製）3.6gとアニリン（和光純薬工業社製）3.74gを溶解させた。この溶液を攪拌しながら、1N塩酸300mLを加え、氷水浴にてフラスコを冷却した。ここに、過硫酸アンモニウム5.36gを1N塩酸100mLに溶解した溶液を、上記滴下ロートより滴下してアニリンの重合を開始させた。フラスコを氷水浴で冷却しながら重合反応させ、18時間後に攪拌を停止した。反応溶液を分液ロートに移し、二層に分離した反応溶液から水相を廃棄し、トルエン有機相をイオン交換水で2回、1N塩酸溶液で2回洗浄した。目的物を含むトルエン溶液から揮発分（有機溶剤）を減圧留去して、プロトネーションされた固形状のポリアニリン複合体を得た。

【0084】

(2)導電性ポリアニリン組成物の製造

上記(1)で得たポリアニリン複合体を、再度トルエンに溶解し、ポリアニリン複合体を5質量%の割合で含むトルエン溶液1mLに、m-クレゾール10μLを添加して、導電性ポリアニリン組成物を得た。

【0085】

(3)導電性ポリアニリン成形体の製造

上記(2)で得た導電性ポリアニリン組成物を、ガラス基板上、 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ の範囲に展開し、空気気流下 80°C で30分間乾燥し、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の導電性塗布膜を作製し、ロレスターGP（三共化学社製；四探針法による抵抗率計）を用いて固有伝導率を測定した。得られた塗布膜の固有伝導率は、 94 S/cm であった。

【0086】

実施例2

上記実施例1(2)において、m-クレゾールの添加量を $100\text{ }\mu\text{L}$ とした以外は実施例1と同様にして導電性塗布膜を得た。得られた塗布膜をガラス基板から分離することで、自立型のフィルムとした。得られた自立型フィルムの固有伝導率は、 164 S/cm であった。

【0087】

実施例3

上記実施例1(2)において、m-クレゾールの代わりにフェノール $100\text{ }\mu\text{L}$ を添加した以外は実施例1と同様にして導電性塗布膜を得た。得られた塗布膜の固有伝導率は 171 S/cm であった。

【0088】

比較例1

上記実施例1(2)において、m-クレゾールを添加しなかった以外は実施例1と同様にして塗布膜を得た。得られた塗布膜の固有伝導率は、 0.5 S/cm であった。

【0089】

実施例4

(1)トルエンの代わりにキシレンを用いた以外は上記実施例1(1)と同様にしてプロトネーションされた固形状のポリアニリン複合体を得た。

【0090】

(2)上記(1)で得たポリアニリン複合体をクロロホルムに溶解し、ポリアニリン複合体のクロロホルム溶液を得た。ポリアニリン複合体を5質量%の割合で含むクロロホルム溶液 1 mL に、m-クレゾール $100\text{ }\mu\text{L}$ を添加して、導電性ポリアニリン組成物を得た。

【0091】

(3)上記(2)で得た導電性ポリアニリン組成物を、ガラス基板上、 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ の範囲に展開し、空気気流下 80°C で30分間乾燥し、更に 80°C 、4時間減圧乾燥することにより、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ の導電性塗布膜を得た。得られた塗布膜の固有伝導率は、 308 S/cm と極めて高い値を示した。

【0092】

実施例5

m-クレゾールの代わりに、o-クレゾール $100\text{ }\mu\text{L}$ を添加した以外は実施例4と同様にして導電性塗布膜を得た。得られた塗布膜の固有伝導率は、 355 S/cm と極めて高い値を示した。

【0093】

実施例6

m-クレゾールの代わりに、p-クレゾール $100\text{ }\mu\text{L}$ を添加した以外は実施例4と同様にして導電性塗布膜を得た。得られた塗布膜の固有伝導率は、 277 S/cm と極めて高い値を示した。

【0094】

比較例2

上記実施例4(2)において、m-クレゾールを添加しなかった以外は実施例4と同様にして塗布膜を得た。得られた塗布膜の固有伝導率は、 0.02 S/cm であった。

【0095】

実施例7

上記実施例2で用いた導電性ポリアニリン組成物に、トルエンを添加して2倍希釈した組成物溶液 1 mL を $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ のガラス基板上に展開し、 $1,000\text{ rpm}$ で1分間

スピンドルコートした。このコートガラス基板を120℃、10分間空気気流下に乾燥した。このコートガラス基板の塗膜（成形体）の厚さは50nmであった。このコートガラス基板の塗膜の表面抵抗は1.19kΩ/□であり、非常に高い電気伝導率を有することを示している。このガラス基板上の塗膜のUV-vis（紫外可視）スペクトルを図1に示す。

【0096】

比較例3

上記比較例1で用いたm-クレゾールを添加しなかった組成物に、トルエンを添加して2倍希釈した組成物溶液を用いた以外は実施例7と同様にしてコートガラス基板を作製した。得られたコートガラス基板の塗膜（成形体）の厚さは48nmであった。このコートガラス基板の塗膜の表面抵抗は78.0MΩ/□と非常に高く、電気伝導率が低いことを示している。このガラス基板上の塗膜のUV-visスペクトルを図2に示す。

【0097】

図1及び2を比較すると、図2のm-クレゾールを含まない組成物から得られる塗膜の800nm付近の吸収は、図1のm-クレゾールを含む組成物から得られる塗膜では弱くなっている。また、m-クレゾールを含む組成物から得られる塗膜では450nm付近に吸収が現れている。これらの結果は、m-クレゾール（(b) フェノール類化合物）を含む組成物から得られる塗膜（成形体）と、m-クレゾールを含まない組成物から得られる塗膜（成形体）とが、異なる特性を有していることを明確に示している。この結果は、m-クレゾール（(b) フェノール類化合物）が塗膜中においてドーパントとして存在していることを示すものである。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の導電性ポリアニリン組成物は、優れた電気特性を有する成形体を形成することができる。特にパワーエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス分野において、静電・帶電防止材料、透明電極や導電性フィルム材料、エレクトロルミネッセンス素子の材料、回路材料、コンデンサの誘電体・電解質、太陽電池や二次電池の極材料、燃料電池セパレータ、電解質膜材料など、広い分野で利用できる。

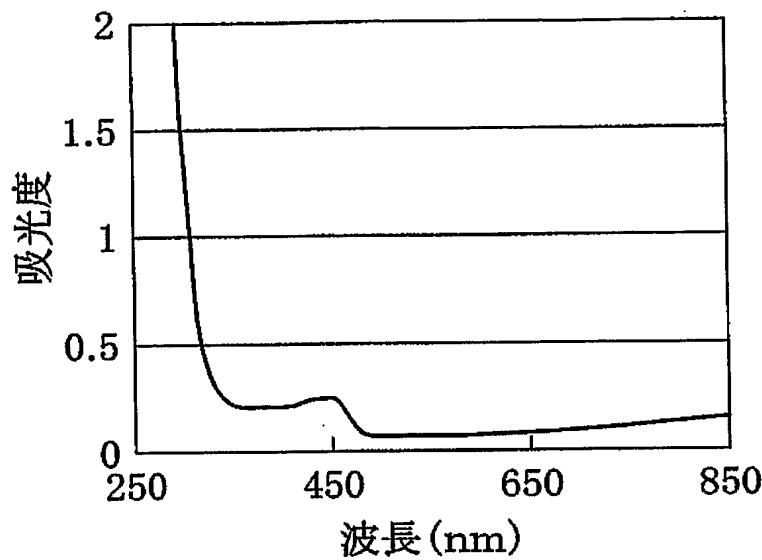
【図面の簡単な説明】

【0099】

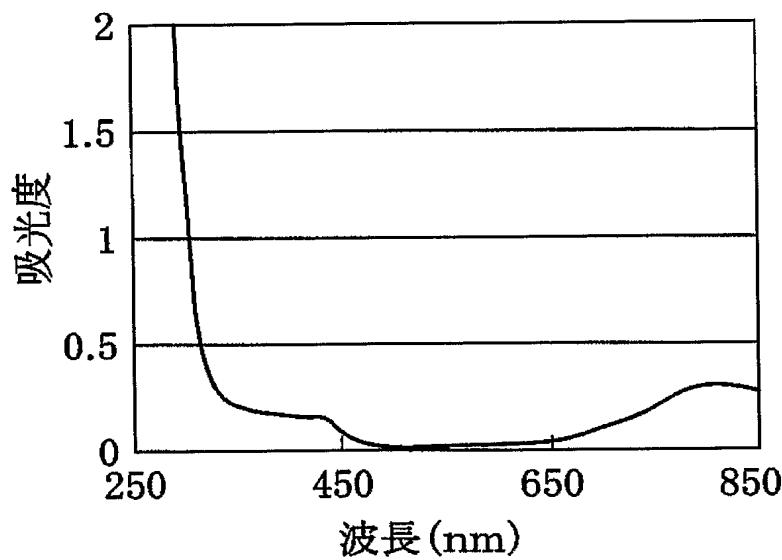
【図1】図1は、(b) フェノール類化合物を添加した本発明の組成物から製造された成形体（薄膜）のUV-vis（紫外可視）スペクトルである。

【図2】図2は、(b) フェノール類化合物を添加していない、有機溶剤に溶解している(a) ポリアニリン複合体から製造された成形体（薄膜）のUV-vis（紫外可視）スペクトルである。

【書類名】図面
【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高い電気伝導率を有する導電性ポリアニリン成形体を与える導電性ポリアニリン組成物及びポリアニリンの非導電性塩基状態を経ずに導電性ポリアニリン組成物を製造する方法を提供する。

【解決手段】 実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解している、(a)プロトネーションされた置換又は未置換ポリアニリン複合体、及び

(b)フェノール性水酸基を有する化合物

を含む導電性ポリアニリン組成物；その製造方法；及びそれからなる成形体。

【選択図】 なし

特願 2003-399286

出願人履歴情報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏名 出光興産株式会社

特願 2003-399286

出願人履歴情報

識別番号 [592046507]

1. 変更年月日 1994年 1月21日
[変更理由] 住所変更
住所 山形県米沢市林泉寺2丁目2-48-5
氏名 倉本 憲幸